Kunststoff Handbuch

Neuausgabe herausgegeben von Prof. Dr. Gerhard W. Becker und Prof. Dr. Dietrich Braun

Geplant sind folgende Bände:

Grundlagen
Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe

2 Polyvinylchloric

Polyolefine

Styrolpolymerisate

Polymethacrylate 6 Polyamide

Polyurethane

8
Technische Kunststoffe

9 Duroplaste

Polyurethane

(unststoff dandbuch

V

Herausgegeben von Dr. Günter Oertel

2., völlig neu bearbeitete Auflage, Mit 544 Bildern und 121 Tabellen

L. Abiel, Dr. A. Awant, H. Boden, Dr. F.-K. Brochhagen, Dr. M. Doham, Dr. D. Diederla, Dr. W. Diederla, Prof. Dr. W. Diederla, Dr. W. Diederla, Dr. W. Diederla, Dr. W. Diederla, Dr. W. Gowert, Fred Dr. E. Golget, Dr. W. Diederla, Dr. H. Gall, Dr. W. Gowert, Fred Dr. E. Golget, Dr. W. Land, Dr. G. W. Berland, Dr. H. Colleger, Dr. F. Kann, Dr. G. W. Berland, Dr. H. Z. Golget, Dr. F. M. Barb, Dr. G. W. Kantle, Dr. R. Kaller, Dr. H. Macker, Dr. H. Salmerla, Dr. H. Dr. Salmerla, Dr. H. Dr. Golget, Dr. M. Kaller, Dr. M. Salmerla, Dr. H. Salmer





Die Wiederphis von Gebrundstamen, Kandelannen, Wandbrzeichnungen unz, in dienen betreichtig nicht zu der Aussätze, doss der Messätze in Stander werden Bruch betreichtig, nicht zu der Aussätze, das die Nicht aus in Stander Warzeichten und Markonstitute Gesenzeichte galt für den betreichten wären und daher von jedermann benützt werden dürfen.

83 A 835 Bd 7

CIP-Kurzütelaufnahme der Deutseben Bibliothelt state ff Handbach / hrsg. von G. W. Bocker

u. Dietrich Braun. - Müschen; Wien: Hasser NE: Booker, Gerbard W. [Hrsg.]; Viewes, Richard Frühere Ausg. hrsg. van Richard Vieweg

→ Palyurethane

Polyurethane / htrg., von Günter Oertel. Die Autoren: L. Abele . . . — Neuausg., 2., völlig oeu boarb. Auft. — München; Wien: Hanser (Kunatstoff-Handbuch; 7) ISBN 3-446-13614-2

NE: Ocricl, Glinter [Hrsg.]; Abele, Lothar

Alle Roette, auch die der Übernetrungs des Neubertocks und der Verschötligung des Bueden oder Teilen derum, verscheiten, Krein zu die serten der der der Schriftliche Genetringung des Wechtig in der Vergreichen Fram Frobens, des Schriftlichen des ein anderen Verfahren), auch sieht für Zwecks der Upsterlichen gestellt der unter Schriftlichen des des ga. N. 4. 100 ausderfächtig annannen Soedere dies – in Vergreichtig des unter Verwendungs dektronischer Systems werarheitet, werteilfüligt oder dies – das Vergreichtig des dektronischer Systems werarheitet, werteilfüligt oder Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt

D 1983 Carl Hanser Verlag München Witte

Bindung: Conzella Verlagsbudbinderei, München Umschlaggestaltung: Kaaclow + Partner, Münche Satz und Druck: Erich Spandel, Nürnberg Satz und Druck: Erich Spandel, Nürnberg

Printed in Gorman)

UNIVERSITÄTS-CLAUSTHAL BLBLIOTHEK Ž

Vorwort

Handbuchs dar. Vielmehr wurde eine völlige Neufassung erarbeitet. Dies verdeutlicht, welche Erfindung von Professor Dr. Otto Bayer genommen haben. stürmische Entwicklung die Polyurethane in den mehr als 45 Jahren seit der grundlegenden eine überarbeitete Fassung des früheren Bandes VII der ersten Ausgabe des Kunststoff Der vorliegende Band 7 "Polyurethane" des neuen Kunststoff-Handbuchs stellt keineswegs nur

(TDI) und 4,4. Discocyanato-diphenylmethan (MDI) eine besondere Stellung einnehmen. Mit Polysocyanate technisch entwickelt, von denen die großen Produkte Toluylendiisocyanat besonders umfangreicher Baukasten sowie die Baupläne zur Herstellung von Polyurethaern im Polyadditionsverfahren zur Verfügung. In 45 Jahr en Polyurethan-Chemie wurden zahlreiche Dem Chemiker und Ingenieur stehen heute auf diesem Gebiet der Hochpolymer-Chemie ein ren und den Maschinen in diesem Band besondere Aufmerksamkeit gewidmet. bei der Herstellung von Fertigtellen aus Polyurethanen oder Polyurethan-Schaumstoffen das hochpolymere Material beim Verarbeiter selbst aus den Rohstoffen im Polyadditionsverfahren Polymer-Analytik haben hierzu einen wesentlichen Beitrag geleistet. Die Gliederung des Bandes weicht von der anderer Bände des Kunststoff-Handbuchs ab, weil nisse über die Zusammenhänge zwischen der morphologischen Struktur und den physikalisch-technologischen. Eigenschaften. Vor allem die Fortschritte der Polymer-Physik und der Alkylenoxiden bestimmt wird, kann der Polyurelhan-Chemiker gezielt Thermoplaste, Blastomere, Thermoelastomere und Duroplaste zusammenstetzen. Dabei heifen ihm Etkanniverschiedenen Starter und die untersehiedlichsten Kombinationen und Sequenzen von isesen und einer Fülle von Polyester- und Polyetherpolyalen, deren Eigenschaftsbild durch die gewonnen wird. Daher wird der Chemie der Folyurethan-Rohstoffe, den Verarbeitungsverfah

die für die Abstimmung der einzelnen Kapitel und die Erarbeitung der Endfassung sorgten Frau Petra Böckly sowie den Herren Dres. Brochhagen, Hahn, Rothermei, Schauerte und Uhlig Den Autoren dieses Bandes danken wir sehr herzlich für ihre Mühe. Unser besonderer Dank gilt Produktgruppe in das Spektrum der Chemiewerkstoffe ermöglichen. nur orientierenden Charakter haben. Sie sollen dem Leser die Einordnung der jeweiligen werden, von ehemischen und verfahrenstechnischen Parametern abhängig und können daher

Kennwerte und Kennfunktionen sind mehr als bei anderen Polymeren, die nur umgeform Die in den Kapitein über Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsgebiete aufgeführten

Im Juli 1983

Die Herausgeber

durch molekülverdoppeinde Kondensation von OH-terminierten Polyestern [51]. Polyurethanchemie eingeführt und haben Bedeutung auf dem Blastomergebiet erlangt Polymerisation von Tetrahydrofuran zugänglich sind. Sie wurden schon frühzeitig in die Polyether eines speziellen Typs sind die Polytetramethylenglykoleiher, die durch kationische sie bei der Herstellung von starren Produkten (z. B. Hartschaum) bevorzugt werden Weichschaum- und Elastomergebiet. Kurzkettige und stark verzweigte Produkte bewärken beim Polyurethan-Aufbau die gehäufte Ausbildung von Urethan- und Vernetzungsstrukturen, so daß Eine wichtige Neuentwicklung, die sich in den 70er Jahren durchsetzen konnte, sind die füllstoff Außaumethoden bergestellt wurden - z.B. durch Alkoxylierung von Carbonsauren oder Erwähnt sei, daß auch gemischte Polyether-Ester (oder Polyester-Ether) nach gezielten Polyurethan-Gebiet bisher nur in beschränktem Umfang Anwendung gefunden. Polythioether, die z. B. durch Kondensation von Thiodigtykol hergestellt werden, haben auf dem angkettige Polyole weiche Polyurethane. Ihr Einsatz liegt daher vorwiegend auf dem möglich sind. Auf dem Weichschaumsektor wird z.B. eine wesentliehe Erhöhung der Stauchhärte erreieht. Die benutzten Füllstoffe können anorganischer Nahut sein (z.B. Kreide, Rezepturen bringt Eigenschaftsverbesserungen, die mit berkömmlichen Polyethern nicht dispergierten Phase in einem Grundpolyol. Der Einsatz solcher Polyole in Polyurethanhaltigen Polyole. Diese Produkte enthalten feinverteilte Feststoffpartikel in Form einer

Exacis [53], social plate, dei Estrealism, gan laker dappensionen schwierig ist. Beworangt wird dacht auf og meiste Mannellin zurüchgerijfen. Der Stein der Stein der Stein auf der Preisi bezoelent Steinke und im zwisches schon der Zwei Steinkelling in der Freisi bezoelent Steinkelling wenn der Zweinzer-Project [53, 54] und Den Jammell Chapteriolena in 100 perioden der den genannten Erther Polyche [55]. Weiter Aufläusgefraußen für Diepersotonopy-beit sind auf Basis von Polymerhyten-Polyhamrolffen dere - enderhalme Steinkelling werden [56].

2.3 Diamine

z. B. Diamindiphenylmethan, in Betracht. Starter mit zwei primären Aminogruppen liefern bei der Epoxidierung tetrafunktionelle Polyole. Auch Aminoalkohole finden Verwendung, wobei is Amwendung erfolgrin zwei Riehtungen: Als S*tarier* bei der Herstellung von Polyethern Komman sowohl allphatische Amine, wie z. B. Ethylendiamin, als auch aromatische Verbindungen, wie Nach den Polyolen spielen Polyamine eine wichtige Rolle beim Aufbau von Polyurethanen. Ihre Alkoyylerung ablaufen kann. Derartige stöckstoffhaltige Polyole werden aufgrund ihrer boben Aktiyriät in Hartschaumrezepturen, aber auch bei feuchtigkeitshärtenden Einkomponenten-Gegenwart von tertiätem Stickstoff, wie etwa bei Triethanolamin, auch eine normale OH-Beim Aufbau von Polyarethan-Beschichtungsmitteln können z.B. aliphatische Diamine notwendig, für die einzelnen Rezepturen den jeweils optimalen Amintyp nuszuwählen oder zu Hydroxyltimktion erhöhten Renktionsfähigkeit der Aminogroppen gegenüber Isooyanaten besonders gut geeignet. Da diese Renktivität sehr stark von der Konstitution abhängt, ist es Als Vernetzer oder Kettemverlångerungsmittel sind Diamine wegen der im Vergleich zu Substitution oder durch sterische Hinderung gerade das richtige Aktivitätsniveau besitzen. Imben sieh besonders bewährt (vgl. Kap. 3.4.3). für einen technisch beherrschbaren Verarbeitungsprozeß. Aromatische Amine, die durch Anwendung, da die aliphatisch gebundene NH₂-Gruppe hier im allgemeinen zu schn lategralschaumstoffen. Auf diesen Gebieten kommen vorwiegend aromatische Amine zur Herstellung von Elastomeren nach dem Gießverfähren und von harten und Verwendung finden. Die größte Bedeutung hat die Kettenverlängerungsreaktion aber bei der entwickels

2.3 Herstellungsmethoden für Polyurethane

2.2.4 Zusatzstoffe

Literatur S. 39

Neben den in Angelen, 22.1 – 223 behandelten Haupförenjonenten forstende Propresenter gegenne neue Vitabell forwe schreiter. Zeitstendelten enthalbeiten des der Gest von Einem die Einemanne der Verleigenbeite der Schreiter der Schreiter von Jehren die Faustralien der Verleigenbeite in gestimmteller Weigt bestänlich werden. Einemanne der Verleigenbeiter der Schreiter der Schreiter von der der Schreiter auf der gelden in a. Kalleyateuren, Schleiten den Artendelten Tremmittel gentler gelden in a. Kalleyateuren, Schleiten der Artendelten Artendelten, der Schreiter der Schreiter vertranselten abeit vertranselten abeit der Schreiter bei der der Schreiter vertranselten Artendelten, der Schreiter der Schreiter der Schreiter der Schreiter der Schreiter vertranselten abeit der Schreiter der Schr

ihre Wirksamkeit werden in Kap. 3.4 ausführlich behandelt.

Herstellungsmethoden für Polywethane Dr. D. Dienerich

23

Man unterspheit die Herstellungsmeitschein auch dem Herstellungsmein (Besenlichen) in Läuentala, in Vieury nach dem zeitlichen Abmit die Rachtantenungsbei Geschoo-Verdamun, Propolymes-Verdahren) und schließlich and Art der Endandärung (Enkomponation, Jewisconportunischen gerund, Häufig werden im Inberesse einer randem Polyacidison Analysinson ausgebetz (57).

2.3.1 Reaktionen ohne Lösemittel

Zur Herstellung von Weich- und Hartschaumstoße, Geßellestomeren, thermoplastischen Folymerhausen, aber auch für Produkte, die spikter aus einem Lösennitet alsprandt oder weiter verarbeitet werden, z. B. auf dem Bestellschauspie oder Klebstoffschon, werden keine Lösennitet verarbeitet werden, z. B. auf dem Bestellschauspie oder Klebstoffschon, werden keine Lösennitet verarbeitet werden.

2.3.1.1 One-shot-Verfahren

wecheme obser Mennitud weinbilde in der Regel statt nach, vor allem in Amsensabeit von
Kandysamoren. Daber erdigt des Hersellungs unbesondere gestellungen Metzweise mit
Ann briedspiere durch direkten Vermischen der Komponenten, nuter gleichsteiligem Zusatz von
Ann briedspiere durch direkten Vermischen der Komponenten, nuter gleichsteiligem Zusatz von
Hillindungsam wir Erleichnichen, Kaufsynsteil Schammelsbiessonen, FizumenbetrungsteilsHillindungsam wir Erleichnichen, Kaufsynsteil Schammelsbiessonen, FizumenbetrungsteilsDie Bestelnen start erkondermen der dentige Studien des der unschliedenen HillindungsLeiten der Vermischen der Vermischen im der werden der werderbetreiten
Jan Verüftlich sich dieser Zeiterum auf vertige Studien des unschlieben
Jan Verüftlich sich dieser Zeiterum auf vertige Studien des unschliedenen HildungsJan Verüftlich sich dieser Zeiterum auf wertige Studien des werden der werderbetreiten HildungsJan Verüftlich sich dieser Zeiterum auf wertige Studien des werden der werderbetreiten HildungsJan Verüftlich sich dieser Zeiterum auf wertige Studien des werden der werderbetreiten Hildungs
kein der Vertigen der

Komponenten gegenübe dem Folychoppent vionat. Diamine sis Reaktionspartner kassa iden und und markentenden, was die aus den nachtionschiegen Diamin und dem Bilvisorpent und des Bilvisorpent probe beit ver der wiederen der Einstellung der State de

2.3.1.2 Prepolymer-Verfahren [59]

Im Rahmen der PUR-Chemie werden unter Prepolymeren Zwischenstufen der isocyanal-Polyaddirion verstanden. Viele PUR-Einstomere und anhezu alle Polyarethanhartastoffe

ren und die gezielte Herstellung einer Segmontstruktur. Die Reaktion zwischen einem Molmasse mit gewunschten Endgruppen in statistischer Verteilung einstellen. Molverhältnis der Komponenten. So kann man Zwischenstufen einer bestimmten mittleren Dlisceyanat und einem Diol ist eine Reaktion zweiter Ordnung und abhängig von dem Wilderdige Umsetzung auch reaktionsträger Polyetherdiole in Abwesenheit von Katalysato werden über NCO-Prepolymere als Zwischenstufen hergestellt. Die Methode ermöglicht di

cyanat), erhält man NCO-Propolymere enger Molekularmassenverteilung und mit nur geringer entscheidender Vorteil des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens gegenüber der Polymerisa Die Möglichkeit, jede beliebige Zwischenstufe der Polyaddition einzustellen, ist ein ganz Anteilen des Ausgangskooyanats. In allen anderen Fällen muß, falls Monomorenfreiheit erforderlich ist, übersehüssiges Disooyanat durch Destillation (am besten durch Dünnschichtten mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (2,4-Diisocyanatotoluol, Isophorondiiso beträchtlicheo Prozeotsatz des monomeren Isocyanats entbalten. Bei Einsatz von Diisocyana-Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen eingesetzt werden können. Sie tion. Besonders Produkte mit endständigen NCO-Gruppen, sog. NCO-Prepolymere haben als "modifizierte Isocyanate" sind solche Semiprepolymere des vorhandenen Isocyanuts in die Prepolymer-Bildung einbezogen wird. Viele sogenannte NCO/OH-Verhältnis mehr als ca. drei, so spricht man von Semi-propolymeren, da nur cin Tei destillation) oder Extraktion entiernt werden. Beträgt bei der Prepolymer-Herstellung da Uberschuß an Di- bzw. Polyisocyanat erzeugt und liefern homologe Gemische, die noch einer werden durch Reaktiooen von Di- bzw. Polyhydroxyverbindungen mit einem molares Zwischenstufen beim Aufbau von Polyurethanen große praktische Bedeutung, da sie mit einer

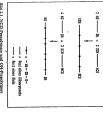


Bild 2.1. NCO-Prepolymere and OH-Prepolymen

Polyarethanharnstoffe [58]

als Kettenverlängerungsmittel verwendet werden. Die Aminverlängerung hat gegenüber der Die Kettenverlängerung von NCO-Propolymeren mit Diaminen spielt eine wichtige Rolle, da elektronenanziehende Substituenten in fürer Nucleophilie abgeschwächte aromatische Diamine Thermoplastizität auszeichnen. Generell können reaktionsträge, sterisch gehinderte oder durch sich Polyurethan-Harnstoffe meist durch ein hochwertiges Eigenschaftsbild und vermi

Literatur S. 39

2.3 Herstellungsmethoden für Polyurethane

Ein stöchionsetrischer Überschuß von NCO-Gruppen führt durch Reaktion mit bereit unvernetzte Polyurethanharnstoffe, deren Elastomercharakter ausschileßlich auf die zwischen bei zwei liegen. Man erhält unter diesen Bedingungen sehr hochmolekulare, jedoch lineare Glykolwafingerung den großen Vorzell, daß die Aushirtung rasch und ohne zwistzliches (Glykolwafingerung den großen Verzell, daß die Aushirtung rasch und ohne zwistzliches Nachherene erfolgt so daß kurze Herstelleyden möglich sind. Üblicherveise bestägt das Nachherene sollte genate NCO/NH2-Umsetzungsverhältnis erwa eins. Die Funktionalität aller Reaktunten sollte genate nolekularen Wechselwirkungen zwischen den Hartsegmenten zurückzuführen ist

lösungsmittelfrei durchgeführt. Polyurethanbiureten. Zur Herstellung von Beschichtungen wird diese Reaktion auch NCO-Prepolymeren mit der Feuchtigkeit der Luft führt über Polyurethanharnstoffe ungsrest und die Unlöslichkeit in Dimethylformamid. Auch die Kettenverlängerung von Varnetzung. Diese bewirkt die verringerte bleibende Dehnuog, den niedrigaren Druckverforbildeten Hamstoffgruppen zu Biuret-Verzweigungsstellen und damit zur chemischer

232 Reaktionen in Lösung

- Ausreagierte Einkomponentensystems, in denen ein hochmolekulures nicht vernetztes Polyurethan in einem relativ polaren Lösemittel oder Lösemittelgemisch vorliegt. Man unterscheidet drei verschiedenartige Lösungssysteme
- Reaktive Zweikomponentensysteme. 2. Reaktive Einkomponentensysteme (Prepolymere), die entweder freie NCO-Gruppen, oder cin wärmeaktivierbares Vernetzungssystem enthalten.

2.3.2.1 Ausreagierte Einkomponenten-Systeme

Diese Produkte troeknen physikalisch. Sie enthalten eio nach einem Prepolymer-Verfahroo hergestelltes hochmolekulares Polyurethan, in einem hochpolaren Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid) oder einem Lösemittalgemisch, welches sowohl Weich- als auch Hartsegmente solvatisiert (z. B. Methylethylketon/Dimethylformamid). Zur Endvertängerung werden aus Gründen einer raschen Reaktion wie auch der Endeigenschaften vor allem Diamine oweit die Polyaddition in polaren organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Wasse

In vielen Fillen werden neben dem Kettsatweilingerer (zumeist Ethylendiamin) wende Molprozente zu Oz-Ketterweilingerungsmittelt, z. B. 1, 24-29ysherdiamin, 1,3-Diamino-oyelobezun, Fiponzin oder auch Wasser, mitverwendet, um durch diese Störungen des durchgeführ wird, können praktisch beliehlige Dizmine, selbst die besonders rearkinnsfähigen alsphaltischen Typen, wie Einlystendammin eingesonwerdene. Alts eingendem Molekulargswicht sinktriet Lödischeit, soda mit vorzeitigen Verpastung, Verquallung oder Ausfällung gerechnet werden muß. Opsiontiphantische Diisooyanate bzw. Diamine erhöhen die Lösifischkeit. In Molekulangewichte werden bei äquivalentem NOO/NH₂-Umsetzungsverhältnis zwischen NOO-Prepolymeren und Kettenverlängerer in Dimothylformannid erreieht. Überschüssige bzw Hartsegmentaufbaus eine umgesetzt, um mögliche Nebeareaktionen (z.B. Biuretbildung) zu vermeiden, die inhomogenen, verzweigten bzw. vernetzten Polymoranteilen führt [60]. continuezlich geführten Reaktiooen oder auch in Form von Suspensionen ihrer CO. Salze außerordentlich sehnell mit den NCO-Gruppen der Prepolymeren und werden daher unter entsprechenden Vorsiehtsmaßnahmen (Kühlung, intensive Durchmischung) vorzugsweise in Abwesenheit von Ketonen, z.B. in Dimethylformamid reagieren allphatische Diamine nthaltendem Aceton oder Methylethylketon, in Isopropanol/Toluol oder Dimethylformanic arschüssige Kettenverlängerungsmittel erniedrigen die Lösungsviskositäten und ermögli bessere Elustomerlöslichkeit zu erzielen [60]. D₀

Sparte Polyurethane, Ressort Forschung der Bayer AG, D-509 Leverkusen

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

D. Dieterich*

Herrn Prof. Dr. Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet (Eingegangen am 6. April 1978)

ZUSAMMENFASSUNG:

Nach einer allgemeinen Diskussion der technischen Bedeutung und der Definition von Präpolymeren und ihrer Abgrenzung von Monomeren und Polymeren wird eine beispielhalte Auswahl verschiedener chemisch-präparativer Möglichkeiten des Aufbaus von Präpolymeren und ihrer Weiterreaktion zu Netzwerken durch Polykondensation, Polymerisation oder Polyaddition gegeben: Polysufick, Silikonharze, Epoxidharze, Sulfoniumphenolate, cyclische Aminophosphazzen, telechele Polydiene.

Die größte Bedeutung haben Präspolymere im Rahmen der Herstellung von Polyuerthanen (PUR) nach dem Jacoyanat-Polyadeitionsverfahnen. Dies wird an Hand einer
Übersicht über neuere Bausteine für dieses Verfahren sowie den Aufbau von Hauptvalenzund Nebenvalenz-Elastomer-Netzwerken sowie Duromeren durch ein- oder mehrstufige
Präpolymer- Verfahren gezeigt. Modeme, auf Präpolymere abgestimmte Technologien
ermöglichen den Polymeraufbau unter Formgebung in rationeller Weise bei geringem
Druck und ohne Wärmeeinwirkung. Aktuelle Entwicklungen sind die Schubmodulchföhung von PUR-Elastomer-Schaumstoffen durch zweiphasige Polyätherpräpolymere
sowie die Verbesserung des Brandverhaltens von PUR-Harbschaumstoffen, z. B. durch
Jacoyanurat-Strukturen. Spezielle mehrstufige Präpolymerverfahren sind auf den Aufbau
von Netzwerken im währigen Zweiphasensystem abgestimmt und erlauben die Engestellung vernetzter PUR-Dispersionen. In Abhängigkeit von chemischer Struktur und
Art der Mischung mit Wasser können auch Schaumstoffe, Pulver, Mikrokapseln und
Promere erhalten werden.

Das Ergebnis der Netzwerkbildung aus Präpolymer-Gemischen ist unterschiedlich und hängt von einer Reihe von Parametern ab. Emulsionen aus NCO-Prüpolymeren und Wasserglas härten zu zweiphasigen Organomineral-Kunststoffen (Korosolen) aus.

SUMMARY:

Following a general discussion on the technical importance, and the definition of prepolymers as distinct from monomers and polymers, various chemical possibilities

Vortrag aniäßlich der gemeinsamen Tagung der Fachgruppe "Makromolekulare Chemie" der Gseellschaft Deutscher Chemiker und des Fachausschusses "Physik der Hochpolymeren" der Deutschen Physikalischen Gesellschaft über "Polymere Netzwerke" in Bad Nauheim am 17. Anril 1978.

of preparing prepolymers are outlined as well as their reactions to networks via polycondensation, polymerisation or polyaddition: polysulfides, silicones, epoxy resins, sulphonium phenolates, cyclic aminophazenes, butadiene telechelics.

pnonium pienoiates, cyene aminopiazanes of the properties polyurethanes (PUR) through Most important are prepolymers used in preparing polyurethanes (PUR) through isocyanate-polyaddition. This will be demonstrated by means of a survey on monomers for this procedure on the build-up of elastioners and durnomers by prepolymer processes in one or more steps, leading to chemical or physical crosslinking.

By appropriate new technology it is possible to prepare polymers economically in a moulding process at low pressure without heating.

a monums process at non present and an anomal process at non-present and anomal process at non-present and anomal process as well as the improvement of flame retardation of rigid PUR floams, e.g. by isocyanurate units. There are special multi-step prepolymer too of rigid PUR floams, e.g. by isocyanurate units. There are special multi-step prepolymer processes suitable for preparing networks in aqueous two phase systems which lead to crosslinked PUR-dispersions. Depending on the chemical structure of the prepolymer and its mixing with water it is also possible to obtain foams, powders, miero capsules and poromeries. The result of preparing networks starting from prepolymer mixture varies and depends on several parameters. Emulsions made from NCO-prepolymers and waterglass give rise to two phase organo-mineral composite polymers (xerosols).

1. Technische Bedeutung

Der auf dem Polymergebiet arbeitende Synthetiker steht mehr und mehr vor der Aufgabe, Netzwerke mit vorgegebenen Eigenschaften zu synthetisieren, beispielsweise ein Elastomeres ganz bestimmter Härte, Bruchdehnung, Glatemperatur und Steifigkeit bei 60°C. Meist ist dieses Ziel nur durch den Aufbau eines Copolymeren aus mehreren Bausteinen zu lösen, wobei die Bausteine nicht statistisch, sondern in bestimmten Sequenzen angeordnet sein müssen.

In der Praxis läßt sich ein solches Konzept am einfachsten dadurch verwirklichen, daß man eine oder auch mehrere Sequenzen zumächst separat "präpolymerisiert". Anschließend werden die Präpolymeren durch Additions- oder
Kondensationsreaktion zum fertigen Polymeren umgesetzt. Ein derartiger
zwei- oder mehrstufiger Aufbau über Präpolymere ist in seiner Vielfalt und
Variationsfähigkeit fast unerschöpflich und hat fraglos noch eine große Zukunft
vor sich, zumal sich auf diese Weise die verschiedensten bekannten, zu Polymeren führenden Aufbaureaktionen kombinieren lassen. Innerhalb der durch
die Natur der verschiedenen Sequenzen vorgegebenen Grenzen lassen sich
schon heute nach dieser Methode die vielztierten "Kunststoffe nach Maß"
herstellen, wobei die Maßgenauigkeit oft nur eine Frage des Entwicklungsaufwandes ist.

Verfahrenstechnisch sind die Präpolymer-Verfahren attraktiv, weil die Unterbrechung des Polymeraufbaus auf einer niedrigviskosen Vorstufe vor allem für den Kunststoff-Verarbeiter vorteilhaft ist. Die Vorstufen sind meist flüssig, lassen sich gut handhaben und ermöglichen den Polymeraufbau unter Formgebung, mit anderen Worten, die Chemie des Aufbaus wird mehr und mehr in die Verarbeitung mit einbezogen.

Was sind Präpolymere?

Die Encyclopedia of Polymer Science and Technology definiert folgendermaßen¹:

A prepolymer is a partially polymerized substance, or one polymerized to a low degree of polymerization, for subsequent conversion to a high polymer.

Daraus folgt: Das Präpolymere ist ebenso wie das Monomere eine Polymer-Vorstufe; im Gegensatz zum Monomeren besteht es aber notwendigerweise aus mehreren Monomereinheiten, die im Rahmen der Präpolymer-Herstellung miteinander verknüpft worden sind, sei es durch Polykondensation, Polyaddition oder eine Teil-Polymerisation. Ein Präpolymeres hat also Oligomeroharakter. Im Gegensatz zu Oligomeren schlechtin ist ein Präpolymers aber zur Weiterreaktion zu einem Hochpolymeren befähigt, d. h. es weist stets irgendwelche Reaktivgruppen auf, die mit sich selbst oder mit anderen Präpolymeren der mit irgendwelchen verknüpfend wirkenden Bausteinen zu Hochpolymeren ausreagieren können. Präpolymere sind stets Oligomeren-Gemische, deren mittlere Molekulargewichte etwa zwischen 300 und 10000 liegen. Grundsätzlich haben Präpolymere keinen Hochpolymer-Charakter. Ein vulkanisierbarer Natur- oder Synthessekautschuk ist kein Präpolymeres.

Präpolymere können selbstvernetzend und fremdvernetzend sein. Ihre Stabilität ist sehr unterschiedlich. Manche sind ohne Schutzmaßnahmen über Jahre stabil, andere nur bei Luft-und/oder Feuchtigkeitsausschluß lagerfähig. Extrem reaktionsfähig sind die durch ionische Polymerisation erhaltenen sogenannten "living polymers".

"Arwing polymers".

Abzugeragen sind die Präpolymeren auch von den sogenannten "Präps"
des Laborjargons, speziell in der Isocyanatchemie, wo ausgehend von hydroxyfunktionellen Polyestern oder Polyäthern durch Umsetzung mit Disocyanaten
im molaren Überschuß oder Unterschuß sogenannte NCO- oder OH-Präps
hergestellt werden. Diese Präps sind streng genommen schon Folgepräpolyme-

re, denn ihre Vorstufen, die Polyester oder Polyäther, sind im strengen Wortsinn selbst schon Präpolymere. Gerade in der Isocyanatchemie werden häufig im Verlauf des Polymeraufbaus mehrere Präpolymerstufen fortschreitenden Molekulargewichts nacheinander durchlaufen.

3. Zur Historie

Im Rahmen eines kurzen historischen Rückblicks kann man wohl die Naturharze und Firnisse, z. B. Leinölfirnis und Schellack, als die ersten Präpolymeren ansprechen. Synthetische Präpolymere wurden erstmals zu Beginn dieses Jahrhinderts durch Unterbrechen der Phenol/Formaldehyd-Kondensation erhalten?. Als Novolake und Resole haben sie große technische Bedeutung erlangtspäter kamen die Aminoplastharze², die Alkydharze² und die ungesättigten Physeterharze² dazu. Lange Zeit waren die Kondensationsharze die Domäne der Pränolymerchemie.

4. Vorteile

Nachstehend seien die technischen Vorteile von Präpolymeren im Vergleich zu Monomeren und Polymeren aufgeführt:

- niedrige Viskosität, gut verarbeitbar
- geringer Dampfdruck, untoxisch bzw. weniger toxisch als Monomere
- gute Löslichkeit
- gutes Lösungsvermögen
- weniger Reaktionswärme bei Aushärtung
- gute Dispergierbarkeit
- Einbau von Wirkgruppen gezielt möglich
- hydrophil/hydrophob-Einstellung.
 - Chemisch-präparative Möglichkeiten des Aufbaus von Netzwerken aus Präpolymeren (Beispielhafte Auswahl)
- 5.1 Polysulfide (Thioplaste)6

.Die Umsetzung zwischen aliphatischen Dichloriden mit Natriumpolysulfid führt üblicherweise zu hochmolekularen kautschukartigen Thioplasten:

$$CI-R-CI+Na_2S_x \rightarrow -R-S_x-R-S_x-R-S_x-$$

Zur Herstellung oligomerer gießfähiger Präpolymerer kann man entweder die hochmolekularen Produkte reduktiv spalten, z. B. mit Natriumhydrogensul-fid und Natriumthiosulfat, oder aber bei der Aufbaureaktion einen Teil des verknüpfend wirkenden Natriumpolysulfids durch den Kettenabbrecher Natriumhydrogensulfid ersetzen. Man erhält auf diese Weise Präpolymere mit Molekulargewichten von 2000 bis 4000 mit Mercaptanendgruppen, die oxidativ vernetzbar sind, z. B. durch Peroxide in Gegenwart basischer Aktivatoren:

$$4\text{Cl}-\text{R}-\text{Cl}+3\text{Na}_2\text{S}_2+2\text{NaHS} \rightarrow \text{HS}-\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}-\text{S}H$$

Zur Erzielung einer Netzwerkstruktur werden gezielt geringe Mengen eines Polyhalogenids, z. B. 1,2,3-Trichlorpropan, in die Präpolymeren mit eingebaut, so daß deren Funktionalität zwischen 2 und 3 liegt:

Seibstverständlich können auch Polyepoxide oder Polyisocyanate zur Vernetzung herangezogen werden.

Auch durch Addition von endständige Mercaptogruppen aufweisenden Polysulfiden oder Polyurethanen an Polyene, z.B. einen Oligoester mit endständigen Allylgruppen, lassen sich Polysulfid-Netzwerke erhalten⁷.

Die Umsetzung von Isocyanatpräpolymeren sowohl mit Allylalkohol als auch mit einem Mercaptoalkohol führt zu Präpolymeren, die durch Bestrahlung gehärtet werden können. Polysulfide zeigen nur schwache interchenare Wechselwirkung. Sie sind wenig polar und doch völlig unlöslich und sogar kaum quellbar in apolaren Medien wie Kohlenwasserstoffen.

Infolge ihrer geringen Schrumpfung bei der Härtung und des ausgezeichneten Witterungsverhaltens finden sie ausgedehnte Anwendung als Fugendichtungsmassen

5.2 Silikonharze9

Durch Hydrolyse eines Gemisches aus Methyl-trichlorsilan (Verzweiger), Dimethyldichlorsilan (Kettenglied) und Trimethylchlorsilan (Kettenabbrecher) erhält man verzweigte Polysiloxane, welche Si—OH-Gruppen tragen. Die Molekulargewichte solcher flüssiger Harze liegen zwischen 500 und 2000. Thermische Härtung bei $180-250^{\circ}$ C führt unter H_2 O-Abspaltung zu Netzstrukturen, die technisch als hoch- und tieftemperaturbeständige Korrosionsschutzanstriche von Bedeutung sind:

Wird die Hydrolyse der Methylchlorsilangemische in Gegenwart von Monealkoholen durchgeführt, so werden Alkoxy-Endgruppen erhalten. Die Härtung dieser Alkoxy-funktionellen Silikonharze wird z. B. mit Polyesterpolyolen bei ea. 180°C durch Umesterung vorgenommen:

Hier bilden also zwei chemisch grundverschiedene Präpolymere gemeinsam ein Netzwerk von alternierender Sequenzstruktur.

Schließlich sei ein dritter Vernetzungstyp erwähnt, der bei der Herstellung kalthärtender Silikonabformmassen (Silikonkautschuk), die sich durch extreme Maßeenauigkeit auszeichnen, eine Rolle spielt:

Durch Co-Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan mit Dimethylchlorsilan und Methyldichlorsilan lassen sich Sillkonpräpolymere mit end- und seitenständigen Si-H-Gruppen herstellen:

Sie sind polyfunktionelle Vernetzer für lineare (MG~30000) Silikonpolymere mit endständigen Vinylgruppen. Diese können durch eine katalysierte (Katalysator z. B. KOH) äquilibrierende Polymerisation aus Divinyltetramethyldisiloxan und Octamethylcydotetrasiloxan synthetisiert werden:

Die Endgruppen von I und II polyaddieren bei Zusatz von ca. 5 ppm Platin bei Raumtemperatur:

Da Polysiloxane extrem geringe zwischenmolekulare Wechselwirkungen zeigen, sind Präpolymere selbst bei einem Molgewicht von 20000 bis 30000 noch gießbar.

5.3 Epoxidharze10

Die Härtung von Polyepoxiden mit Polyaminen oder Dicarbonsäureanhydriden führt im allgemeinen ausgehend von den Monomeren in einer Polyadditionsreaktion direkt zum vernetzten Harz mit amorpher Struktur. Um diesen Harzen erhöhte Flexibilität bei tiefen Temperaturen und gleichzeitig gute Steifigkeit bei erhöhter Temperatur, z. B. bis 70°C, zu verleihen, ist es erforderlich, kristalline Segmente ausreichend hohen Schmelzpunktes einzuführen. Hierzu kann man z. B. ein Diepoxid mit einer Polyesterdicarbonsäure präpolymerisieren:

So lassen sich Polyestersegmente verschiedener Struktur und Länge in Diepoxide einbauen. Auf diese Weise 2-stufig aufgebaute Epoxidharze weisen eine 2-Phasen-Morphologie aus amorphen und kristallinen Bereichen auf.

5.4 Polymerisierbare Präpolymere

Polymerisationsfähige Präpolymere erhält man beispielsweise, wenn man einen Polyester oder Polyäther, der endständige OH-Gruppen aufweist, mit z. B. Acrylsäure verestert, wodurch ein nichtflüchtiges, unter Netzwerkbildung polymerisierbares Gießnarz entsteht¹¹.

Ein chemisch ganz andersartiges Beispiel aus jüngster Zeit ist die thermisch ausgelöste ionische Polymerisation von oligomeren Sulfonium-phenolateni² Ein aus Phenol und Formaldehyd erhaltener Novolak (Präpolymeres 1) wird mit Tetramethylensulfoxid zum Hydroxyarylsulfoniumsalz umgesetzt und dieses mit einer starken Base in das polymerisationsfähige innere Salz übergeührt. Das wasserlösliche Präpolymere kann thermisch zu einem nichtionischen, wasserunlöslichen, vernetzten Polyäther-thioäther polymerisiert werden:

5.5 Präpolymere als Zwischenstufen einer Polykondensation

Präpolymere können auch einfach durch Abbruch einer Polykondensationsteaktion, z. B. durch Abkühlen oder p_H-Änderung, erhalten werden. Die gezielte Herstellung von Zwischenstufen der Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen, Harnstoff oder Melamin wurde schon erwähnt.

Ein Beispiel aus neuerer Zeit sind oligomere cyclische Phosphazene¹³:

Diese noch löstichen Polykondensate lassen sich entweder thermisch unter NH₃-Abspaltung in unlöstiche und unschmelzbare Polymere hoher Temperaturbeständigkeit umwandeln. Man kann jedoch auch die NH₂-Gruppen methylolieren und die so modifizierten Produkte nach Art von Aminoplastharzen weiterkondensieren. Zusätze von Monoalkoholen erniedrigen die Vermetzungsdichte, da Methylolgruppen anteilig unter Kettenabbruch veräthert werden.

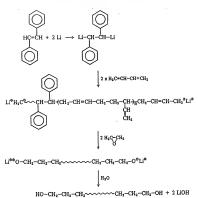
5.6 Telechele Polydiene14

Während eine Polykondensation durch Veränderung der Randbedingunges, z. B. Abkühlung und pp.-Erhöhung gesteuert und damit auf einer Präpolymenstue unterbrochen werden kann und sowohl Polykondensation als auch Polyaddition durch Wahl geeigneter Mengenverhältnisse zwischen den Reaktanten auf einer Präpolymenstufe gewünschten Molekulargewichts und gewünschte Endgruppen gestoppt werden kann, gelingt das Festhalten flüssiger Zwischenstufen bei den üblichen Polymerisationsverfahren in der Regel nicht und durch spezielle Maßnahmen nur unter Inkaufnahme sehr breiter Molekulargewichtsverteilung und undefinierte Funktionalität. Ein Ausweg aus dieser Situation ist die Herstellung von sogenannten "living polymers" durch ionische Polymeristion, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht durch das Verhältnis von Starter zu Monomerem regelbar ist. Durch Zusatz von Epoxiden, CO2 bzw. Brom lassen sich gezielt OH-,—COOH- und —Br-Endgruppen einführen (Telechelle). Siche Formel Seite 89 oben.

Diese telechelen Polydiene sind flüssig, weisen Molekulargewichte zwischen etwa 1 000 und 6 000 auf und lassen sich je nach Endgruppen mit verschiedenen Substanzklassen verlängern bzw. vernetzen:

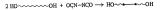
Funktionelle Gruppe	Vernetzer		
—ОН	Polyisocyanate, Alkoxysilane, Acetoxysilane,		
—СООН	Polyepoxide,		
—Вг	Polyamine		

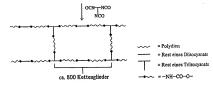
Vernetzt man die Polydiene unmittelbar mit einer trifunktionellen Komponente, z. B. einem Triisocyanat, so ist das Eigenschaftsbild schlecht. Brueidebnung und Einreißfestigkeit sind ungenügend; es liegt der typische Fall einer "Übervernetzung" vor. Siehe Formel Seite 89 unten.



Um brauchbare Elastomereigenschaften zu erzielen, sind Netzbögen einer Länge von etwa 700–800 Kettengliedem, entsprechend einem Molekulargewicht von etwa 10000 erforderlich. Es muß also vor der Vernétzung eine Kettenverlängerung durchgeführt werden, so daß im Mittel je 2 Polydienmolektile einen Netzbogen bilden:







5.7 Polyurethane 15,16

5.7.1 Allgemeines

Die Isocyanat-Polyadditionschemie nimmt fraglos im Rahmen der vorliegenden Thematik eine Sonderstellung ein:

- Bietet sie die vielfältigsten Möglichkeiten zum Aufbau von Präpolymeren, deren Kombination und ihrer Endaushärtung zu Netzwerken,
- haben die im Rahmen dieser Chemie hergestellten Präpolymeren die größte technische Bedeutung.

Netzwerke aus Präpolymeren* im Rahmen der Isocyanatchemie können sehr unterschiedlich aussehen: Weichelastische Schaumstoffe, hochfeste Elastomere für den technischen Bereich, Textilbeschichtungen, Lacke, Konstruktionswerkstoffe, harte Isolierschaumstoffe, wäßrige Dispersionen, Pulver, Mikrokapseln, Poromere, wäßrige Gele.

Alle diese Produkte sind Polyurethane, und tatsächlich ist die Anwesenheit von Urethangruppen auch ihr einziges gemeinsames Merkmal. Der Prozentgehalt an Urethangruppen ist allerdings unterschiedlich. Br beträgt bei einem Weichschaumstoff nur etwa 4-6%, während er in einem Hartschaum bei 20-30% liegt. Die Urethangruppe ist also im allgemeinen nicht das überwiegen de Strukturelement, auch nicht dasjenige, welches vorrangig das Eigenschaftsbild bestimmt. Vielmehr kennzeichnet die Urethangruppe ein bestimmtes Bauumd Strukturprinzip, nämlich die Polyaddition aus Präpolymeren. In diesem Sinne ist die Gruppe der Polyurethane an Umfang vergleichbar mit der Gruppe beispielsweise der Vinylpolymerisate, der sie jedoch an Vielfalt der

 ^{*} Im Sinne der unter 2, (S. 81) erläuterten Definition.

Aufbaumöglichkeiten wie auch der möglichen Verfahrenstechniken eher überlegen sein dürfte. Ein als Polyurethan bezeichnetes Produkt kann bei genauer Betrachtung z. B. ein Copolyätheresteramidurethanharnstoff sein.

5.7.2 Die Bausteine der Isocyanat-Polyadditionschemie

Die Isocyanatgruppe ist eine der reaktionsfähigsten Spezies der organischen Chemie. Sie reagiert nicht nur mit sich selbst, sondern mit einer Vielzahl von Reaktionspartnern^{1,7}. Die üblichen Bausteine der Isocyanat-Polyadditionschemie sind bekannt^{1,5}. Zusätzlich seien besonders aufgeführt:

Diamine, durch welche in rascher Reaktion Harnstoffgruppen eingeführt werden,
 Cu.

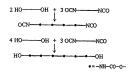
 ionische Komponenten, die insbesondere zur Herstellung w\u00e4\u00dBriger Polyurethansysteme dienen¹⁸,

 Verknüpfungsbausteine, welche chemische Kombinationen mit anderen Polymerklassen ermöglichen, z. B. Epoxiden, Polymerisaten, Aminoplasthatzen.

5.7.3 Isocyanatpräpolymere 19

Der Reaktionsablauf zwischen einem Disocyanat und einem Diol ist als Reaktion zweiter Ordnung abhängig von dem Molverhältnis der Komp^{onen-}

ten. So erhält man Zwischenstufen gewünschten Durchschnittsmolekulargewichtes mit gewünschten Endgruppen:



Diese Möglichkeit der Herstellung von Präpolymerstufen, d. h. idealisiert, praktisch jeder beliebigen Zwischenstufe der Polyaddition, ist ein ganz entscheidender Vorteil des Diiscoyanat-Polyadditionsverfahrens gegenüber der Polymerisation und ein wesentlicher Grund für die Vielfalt der möglichen Verfahtenstechniken.

Besonders Produkte mit endständigen NCO-Gruppen haben als Zwischenstufen beim Aufbau von Polyurethanen große praktische Bedeutung, da sie mit einer Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen ausgehärtet werden können. Umsetzung mit z. B. Phenol oder Caprolactam führt zu lagerstabilen, verkappten NCO-Präpolymeren, welche die Herstellung thermorreaktiver Einkomponentensysteme – auch in Pulverform – erlauben. Auch Polyole und ß-Aminoalkohole können verkappt werden²⁰.

6. Urethan-Elastomere

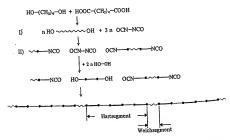
6.1 Hauptvalenz-Netzwerke

Eine zentrale Rolle kommt der Auswahl unter den Polyester- oder Polyätherdiolen bzw. -polyolen zu. Sie sind typische Präpolymere und werden in ihrer
chemischen Struktur, Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad auf das gewünschte Eigenschaftsbild des fertigen Polyurethans abgestimmt. Zum Aufbau
von Elastomeren werden Polyäther oder aliphatische Polyester, welche verhältnismäßig flexible lange Ketten aufweisen, hergestellt. Ist ihre Funktionalität
größer als 2, so erhält man bei der Umsetzung mit einem Diisocyanat sehr
schnell ein vermetzies Produkt.

Diese Reaktion wird z. B. zur Herstellung weichelastischer Schaumstoffe²¹. genutzt, wo es wichtig ist, daß unmittelbar nach dem Aufschäumen des noch flüssigen Reaktionsgemisches der Vernetzungsvorgang im wesentlichen abgeschlossen ist.

6.2 Nebenvalenz-Netzwerke15

Hochwertige Urethanelastomere, die sich insbesondere durch hohe Härte, Einreiß- und Weiterreißfestigkeit auszeichnen, werden in ganz anderer Weise hergestellt. Man geht aus von einem streng linearen Polyester-diol, also einem durch Polykondensation aufgebauten Präpolymeren aus z. B. Butandiol-(1,4) und Adipinsäure. Dieses erste Präpolymere wird mit molar überschüssigem symmetrischem Diisocyanat zu einem zweiten Präpolymeren, welches endständige NCO-Gruppen aufweist, verlängert und schließlich mit einem Diol in äquivalenter Menge zum noch verbliebenen NCO-Gehalt zum Makromolekül umgesetzt:



Auf diese Weise wird ein weitgehend linearer segmentierter Kettenaußbau erzielt. Die Polyestersequenzen bilden sogenannte Weichsegmente, welche gewissermaßen Träger der Elastizität sind, das Butandiol dagegen reagiert mit dem Diisocyanat zu harten Oligourethansequenzen, die hohe Polarität und einen hohen Schmelzbereich aufweisen. In der so aufgebauten Schmelze findet

eine Segregation von Weich- und Hartsegmenten statt, so daß ein zweiphasiges Polymeres gebildet wird. Die über H-Brücken stark assoziierten und teilkristalinen Hartsegmente bilden Vernetzungszentren nichthomöpolarer Art²². Man spricht auch von physikalischer Vernetzung. Das kooperative Zusammenwirken einer Vielzahl von je für sich schwachen H-Brücken bewirkt einerseits eine hohe Bindungsstärke dieser physikalischen Vernetzung, andererseits ermöglicht sie bei mechanischer Belastung Gleitvorgänge und Wiedereinrasten, wo eine homöopolare Bindung reißen würde²³. Dies erklärt die hohe Bruchdehnung und zusammen mit der häufig auftretenden Dehnungskristallisation der Weichsegmente auch die hohe Bruchlestigkeit sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Weiterreißen. Bs leuchtet ein, daß die Gütte dieser Nebenvalenz-Vernetzung entscheidend von der Länge der Hartsegmente und der Möglichkeit einer optimalen Segregation in Hart- und Weichsegmentdomänen abhängt.

Wie lassen sich nun bei konstanten Mengenverhältnissen längere Hartsegmente erzielen und damit natürlich automatisch auch längere Weichsegmente? Ein dreistufiger Präpolymer-Aufbau macht dies möglich:

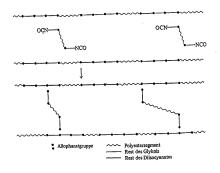


Das Polyesterdiol wird in diesem Fall in der zweiten Präpolymerstufe mit aut einem Teil des Diisocyanats zu einem Präpolymeren mit größerer Kettenlänge umgesetzt, in welchem zwei oder auch drei Estersegmente durch Diisocyanat verknüpft sind. Anschließend wird weiteres Diisocyanat und dann das Butandiol zuzegeben.

Bei der Herstellung des Elastomeren im one-shot-Prozeß entstehen die verschiedenartigen Kettenstrukturen, den Gesetzen der Statistik gehorchend, nebeneinander, was die gewühnschte Segregation in Hart- und Weichsegmentbereiche erschwert. Die Längenverteilung der Hart- und Weichsegmente läßt sich bei gegebener Rezeptur nach Flory berechnen. In der Praxis können allerdings beträchtliche Abweichungen auftreten, da die Reaktionskinetik auch von Verträglichkeitsfragen erheblich beeinflußt wird.

6.3 Kombination von chemischer und physikalischer Vernetzung^{15,24}

Selbstverständlich können physikalisch vermetzte Polyurethan-Elastomerz zusätzlich auch chemisch vernetzt werden. Man arbeitet wieder über Präpolymerstufen, welche endständige NCO-Gruppen enthalten und gibt anschließend einen molaren Unterschuß des Kettenverlängerers, z. B. 1,4-Butandiol zu:



Es bleiben dann im Rahmen der Kettenverlängerungsreaktion NCO-Präpolymereinheiten übrig, die mit gebildeten Urethangruppen reagieren und so die Ketten über Allophanateinheiten vernetzen.

Die so geschaffenen, nicht abgleitfähigen Vernetzungsbereiche bewirken eine Verbesserung z. B. des Druckverformungsrests sowie eine Verbreiterung des elastomeren "Plateaus" der Schubmodulkurve in Richtung höherer Tenperaturen (vgl. 159, wobei allerdings auch Unterschiede im chemischen Aufbau eine Rolle spielen.

Die Einfriertemperatur der Elastomeren hängt vor allem von der des Weichsegments ab; sie wird jedoch durch steigende Anteile an Urethangruppen erhöht. Die chemische Vernetzung ist auf die Glastemperatur praktisch ohne Einfluß²⁶

6.4 Verfahrenstechnik

Industriell haben nach dem one-shot-Prozeß hergestellte flexible und harte Werkstoffe aus Polyurethanen die bei weitem größte Bedeutung. Durch geeignete Auswahl der Reaktionskomponenten und darauf abgestimmte Katalyse lassen sich aus den flüssigen Präpolymeren Netzwerke innerhalb von z. B. 3-5 min aufbauen. Das RIM- (reaction injection moulding) Verfahren ermöglicht die rationelle Fertigung vieler Elastomerer und Duromerer bei geringem Druck und ohne Wärmeeinwirkung⁴⁵.

Nach dem RIM-Verfahren ist besonders die industrielle Herstellung von sehr großen komplizierten PUR-Formteilen technisch attraktiv und teilweise besser als im Spritzgußverfahren möglich geworden. Die bereits mit Erfolg laufende Produktion von Front- und Heckteilen von Kraftfahrzeugen nach dem RIM-Verfahren rückt auch das schon seit längerem angestrebte Ziel der Herstellung eines gegossenen PUR-Reifens zumindest technologisch in greifbare Nähe

6.5 Trends

Wohin geht der Trend moderner Polyurethan-Elastomer-Entwicklungen? Zwei Richtungen seien erwähnt: Einmal die weitere Vervollkommunug der Technologie in Richtung Vollautomatisierung und immer klürzerer Zykluszeiten. Von der chemischen Entwicklung werden also immer schnellere Systeme verlangt; dies bedeutet die Entwicklung geeigneter Katalysatoren sowie ein Vordringen der Endausbärtung mit diprimären Aminen anstelle von Diolen.

Zum anderen gewinnt die gezielte in-situ-Herstellung von Mehrphasensystemen an Bedeutung, um optimale mechanische Eigenschaften zu erzielen. Nicht nur Hartsegmentbereiche spielen als dispergierte Hartphase eine Rolle. Neuerdings gewinnen Polyätherdiolpräpolymere an Bedeutung, welche eine in-situ hergestellte Hartphase stabil dispergiert enthalten. Chemisch kann es sich abei um ein Styrol/Acryhirtil-Copolymeres²⁷, um ein Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Kondensat²⁸ oder auch um einen Polyharnstoff, ein Polyurethan oder Polyhydrazodicarbonamid, hergestellt aus Toluylendiisocyanat und Hydrazin handeln²⁹

Derartige Zwei-Phasen-Polyol-Präpolymere erhöhen bei elastischen Weich-Schaumstoffen den Schubmodul und damit die Stauchhärte bzw. das Tragevernögen, eine wichtige Größe bei allen Polstermaterialien. Die disperse Phase hat dabei die Funktion eines aktiven Füllstoffs, wodurch de facto die Vernetzungsdichte erhöht wird³⁰.

7. Polyurethan-Duromere31

Zur Herstellung harter, nicht gummielastischer Polyurethane kann man grundsätzlich zwei Wege beschreiten:

- Man wählt ein langkettiges Polyesterdiol hinreichend hoher Glastemperatur, z. B. ein Polyäthylenglykolphthalat. Das gebildete Netzwerk wird dann erst oberhalb der Glastemperatur, z. B. 50°C elastisch.
- Man verzichtet auf das langkettige lineare Diol-Präpolymere und setzt statt dessen kurzkettige 3-6fach-funktionelle Polyäther, z. B. Addukte von Propylenoxid an Zucker, als Präpolymere ein:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{HO-HC-CH}_{2}\text{O} \\ \text{OH} \\ \text{CH}_{2}\text{-O-CH}_{2}\text{-CH-OH} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{5}\text{-O-CH}_{2}\text{-CH-OH} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{5}\text{-O-CH}_{2}\text{-CH-OH} \\ \text{CH}_{5}\text{-O-CH}_{5}\text{-CH-OH} \\ \text{CH}_{5}\text{-O-$$

"Zucker-Polyäther"

Auf diese Weise werden zusammen mit Polyisocyanaten starre, hochvernetzte Hartschaumstoffe erhalten.

Hartschaumstoffe sollen möglichst schwierig entflammbar sein, daher sind Polyäthersegmente wenig vorteilhaft. Die schon erwähnte Vielfalt der Isocyanatreaktionen ermöglicht eine Alternative. In Gegenwart von z. B. Kaliumacetat reagieren NCO-Gruppen miteinander unter Trimerisierung:

$$-NCO \xrightarrow{K^{\emptyset}Ac^{\emptyset}} OC \xrightarrow{N} CO$$

So kann man mit geringen Mengen an OH-Komponenten arbeiten und erhält ein sehr starres Gerüst hoher Netzwerkdichte.

8. Zwei-Komponenten-Beschichtungen³²

Chemie und Technologie der Präpolymeren haben durch die Forderung nach umweltfreundlichen lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen in letzter Zeit starke Impulse erhalten.

Die Kombination hinreichend niedrigwiskoser und doch langkettiger Polyole mit Polyisocyanaten hinreichend niedrigen Dampfdrucks ermöglicht nach derzeitigem Stand die Herstellung extrem lösungsmittelarmer 2-Komponentenbeschichtungssysteme, die bei Raumtemperatur auf dem Substrat auszuhärten vermögen, also auch wenig Energie benötigen.

9. Vernetzte PUR-Dispersionen33

Eine andere Gruppe umweltfreundlicher Beschichtungssysteme, die vor allem auf flexiblen Substraten Verwendung finden, sind wäßrige Dispersionen,
die gleichfalls auf der Basis von Präpolymeren hergestellt werden. So kann
man beispielsweise ein Polyäthertriol mit molar überschüssigen Mengen eines
Diisocyanats zum NCO-Präpolymeren umsetzen und dieses mit Hilfe von
Emulgatoren oder durch die Wirkung eingebauter hydrophiler Gruppen mit
Wasser zu einer Emulsion des Präpolymeren emulgieren:

Da das Präpolymere diskrete Teilchen in der wäßrigen Phase bildet, findet die nun durch eindiffundierendes Wasser oder zugesetztes Diamin stattfindende Kettenverlängerung und Vernetzung ohne Viskositätserhöhung der Dispersion statt. Man kann also die Weiterreaktion im wäßrigen Zweiphasensystem bis zu einer beliebigen Stufe treiben, ohne daß für die spätere Applikation Viskositätsprobleme auftreten. Es ist zweckmäßig, nicht weiter als bis zur eben beginnenden Vernetzung zu gehen, damit die dispergierten Teilchen nach dem Verdampfen des Wassers noch hinreichend plastisch sind und miteinander zu einem homogenen Film verfließen. Eine evtl. notwendige Nachvernetzung läßt sich in Anwesenheit von z. B. entweder verkappten Isocyanatgruppen oder von zugesetzten Melamin-Formaldehyd-Harzen durch Erhitzen erreichen.

Auf die Herstellung wäßriger Zweiphasensysteme speziell abgestimmt ist eine Methode zum Aufbau von Polyurethanen, bei der die Verlängerung zum Hochpolymeren durch Polykondensation im wäßrigen Zweiphasensystem vorgenommen wird. Der Aufbau verläuft über vier Präpolymerstufen^{3,4}:

- 1. Stufe: In üblicher Weise wird ein Polyester- oder Polyätherdiol aufgebaut
 (1);
- 2. Stufe: Unter Einbau eines ionischen Zentrums wird mit überschüssigem Diisocyanat ein NCO-Präpolymeres hergestellt (2);
- 3. Stufe: Dieses wird beispielsweise mit Harnstoff in ein Präpolymeres mit enständigen hydrophilen Biuretgruppen umgewandelt (3). Dieses Präpolymere ist beliebig lagerstabil und feuchtigkeitsunempfindlich. Mit Wasser bildet es ohne irgendwelche zusätzliche Maßnahmen spontan eine Dispersion.
- 4. Stufe: Das Präpolymerewirddurch Zusatz von Formaldehyd methyloliert (4); diese letzte hochreaktive Präpolymerstufe geht beim Erhitzen oder auch bei Raumtemperatur bei hinreichend niedrigem pH unter Polykondensation in das hochmolekulare Polyurethan über, das schwach vernetzt ist und noch Methylolgruppen enthält. Die Endaushärtung erfolgt nach Abdumsten des Lösungsmittels auf dem Substrat.

Kettenverlängerung und Vernetzung durch Polykondensation im wäßrigen Zweiphasen-System

10. Die Reaktion von NCO-Präpolymeren mit Wasser

Das Ergebnis der Reaktion eines NCO-Präpolymeren mit Wasser kann sehr unterschiedlich sein, weil zu der Variabilität der chemischen Möglichkeiten nun auch noch die Vielfalt der kolloidchemischen Vorgänge kommt:

NCO- Präpolymeres	H ₂ O	Art der Mischung	Ergebnis	Produktgruppe
hydrophob	Äquivalent	Scherkraft- Mischer	Schäumen durch CO ₂	Schaumstoff (hydrophob)
hydrophob	Luft- feuchtigkeit	Diffusion in dünne Schicht	langsame Härtung	Einkomponenten- Beschichtung
wenig	Luft-	rasche	langsame	Einkomponenten-
hydrophil	feuchtigkeit	Diffusion in Schaum	Härtung	Schaum ³⁵
wenig hydrophil	Überschuß	Tränken	rasche Härtung	"PUR-Stützverband" (Gips-Ersatz) ³⁶
hydrophob	Überschuß	Emulgator/ Scherkraft	Emulsion	Grobteilige PUR-Dispersion ³⁷
ionisch oder nicht- ionisch hydrophil	Überschuß	Spontan- Dispersion (evtl. mit Aceton)	Sol oder Emulsion	Feinteilige PUR-Dispersion oder Sol ¹⁵

Fortsetzung:

i ormoniana.				
NCO- Präpolymeres	H ₂ O	Art der Mischung	Ergebnis	Produktgruppe
Spur ionisch	Überschuß	Scherkraft oder Aceton- Verfahren	Grob- Suspension	Pulver ³⁸
hydrophob	Überschuß	Scherkraft + hydrophobe Flüssigkeit	Umhüllung	Mikrokapseln ³⁹
hydrophob	Überschuß	Scherkraft	Umkehr- Emulsion	mikroporöse Beschichtung ⁴⁰
hoch hydrophil	Überschuß	"Lösung"	Schäumen durch CO ₂	Schaumstoff (hydrophil) ⁴¹

11. Vernetzung von Präpolymer-Gemischen

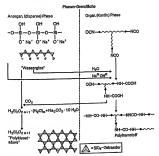
Im Gegensatz zu Polymer-Mischungen sind Gemische von hinreichend niedermolekularen Präpolymeren in vielen Fällen einphasig. Bei der Vernetzung solcher Präpolymer-Gemische sind drei Möglichkeiten zu unterscheiden:

- Beide Präpolymere vernetzen mit demselben Vernetzungsmittel oder sie vernetzen einander gegenseitig. Es kommt dann zu einer Verknüpfung unter Ausbildung eines in der Regel einphasigen Copolymerisat-Netzwerkes. Ein Beispiel ist die Kombination hydroxyfunktionelles Oligourethan, hydroxyfunktionelles Polyacrylat. Polyisocyanat als Vernetzer.
- Die beiden Präpolymeren vernetzen je langsam für sich. Dann tritt im Verlauf des Polymer-Aufbaus Phasentrennung ein. Man erhält ein zweiphasiges Homopolymergemisch. Beispiel: Polyester-diacrylat/Melaminharz.
- 3. Die beiden Präpolymeren vernetzen zwar je für sich jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dann tritt nach der Ausbildung des ersten Polymer-Netzwerkes ein Zustand auf, in dem das noch vorhandene Präpolymere das erste Netzwerk wie ein Weichmacher durchdringt und vor der Phasenseparierung selbstvernetzt. Es resultiert dann eine sich gegenseitig durchdringende Doppelnetzwerkstruktur, die sogenannten "interpenetrating networks" (IPN) oder "polymere Catenane". Diese sind trotz Unverträglichkeit einphasig und zeichnen sich durch eine scharfe Glastemperatur aus, die unterhalb des arithmetischen Mittels aus den Glastemperaturen der Komponenten liegt⁴².

Gegenseitige Härtung eines organisch/anorganischen 2-Phasen-Präpolymeren⁴³

Zum Abschluß sei ein wäßriges Zweiphasensystem vorgestellt, in dem beide Phasen Präpolymere enthalten, welche miteinander vollständig unverträglich sind. Die organische Phase enthält ein Isocyanatpräpolymeres, die wäßrige Phase eine anorganische Polymervorstufe, nämlich Wasserglas, das man als Natriumsalz von Olieokieselsäure charakterisieren kann.

Mischt man Wasserglas mit einem vorzugsweise hydrophil modifizierten Polyisocyanat, so erhält man zunächst eine mehr oder weniger feindispere Frimär-Emulsion vom W/O-Typ, die innerhalb von ca. 10-120s zu einem harten, jedoch bemerkenswert elastischen Zweiphasenkunststoff aushärtet. Der Härtungsmechanismus sei in stark vereinfachter Form schematisch skizziert, wobei die Vorgänge in der anorganisch-wäßrigen Phase links, die in der kontinuierlichen organischen Phase rechts dargestellt sind. Die gestrichelte Linie stellt die Phasengrenzfläche der Emulsion dar, die bei 1g Substanzmischung beigneißsweise etwa 3 cm beträgt:



Aus der anorganischen Phase diffundiert Wasser zusammen mit $\mathrm{Na}^{(+)}$ und $\mathrm{OH}^{(-)}$ -Ionen (Katalysator für die NCO-Reaktion) in die Isocyanat-Passe Das NCO-Präpolymere reagiert mit Wasser rasch in bekannter Weise über die Carbaminsäure zum hochmolekularen Polyhamstoff. Dabei wird CO_2

frei, welches in die anorganische Phase diffundiert und dort Polykieselsäurehydrat als Gel freisetzt, welches unter Wasserverlust in Richtung eines Siliziumdioxid-Netzwerks weiterkondensiert.

Obwohl also die beiden den 2-Phasenkunststoff aufbauenden Komponenten nicht direkt miteinander reagieren, kommt es doch zu einer zwangsläufig synchronen gegenseitigen Aushärtung der beiden Phasen, deren Geschwindigkeit durch die Isocyanat-Wasser-Reaktion bestimmt wird.

So ermöglicht die Präpolymer-Chemie die Herstellung makroskopisch völlig homogener anorganisch-organischer Kunststoffe, die als Xerosole anzusprechen sind. Gerade auf dem Gebiet der Mehrphasenkunststoffe mit ihren vielfältigen Möglichkeiten haben Netzwerke aus Präpolymeren sicher noch eine interessante Zukunft.

- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publ. New York, 1969, Vol. 11, S. 565
- ² L. H. Backeland, J. Ind. Eng. Chem. 1 (1909) 149; U.S. 942699 (1909), C. A. 4 (1910) 680
- P. Raschig, Angew. Chem. 25 (1912) 1945, C. Ellis: The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publishing Corp. 1935, Vol. I, S. 277 ff
- ³ R. Wegler u. H. Herlinger in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 320
- W. Smith, J. Soc. Chem. Ind. London 20 (1901) 1075
- U. S. 1108329 (1914), M. J. Callahan, C. A. 8 (1914) 3506
- C. Ellis, The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publishing Corp., Vol. II, 1935. S. 862ff
- 5 E. Müller in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 30
- Ullmanns Encyklopädie d. Technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1977, Bd. 13, S. 631
- G. Spielberger in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 594
- E. R. Bertozzi, Rubber Chem. Technol. 41 (1968) 114
- Ger. Offen. 2103434 (1970), Thiokol Chemical, Erf.: G. F. Bulbenko; C. A. 76 (1972)
- Ger. Offen. 2526603 (1975) Rütgerswerke AG, Erf.: L. Hockenberger, M. Soyka u. W. Gerhard; C. A. 86 (1977) 74643
- U. S. 3991039 (1975) Products Research and Chem. Corp., Erf.: B. J. Gunter u. M. B. Young: C. A. 86 (1977) 56578
- C. L. Kehr, W. R. Wszolek, Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap. 33 (1973), 295
- C. R. Morgan, F. Magnotta, A. D. Ketley, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15 (1977) 627
 Ger. Offen. 1906002 (1968), Goodrich, Erf.: W. J. McCarthy; C. A. 72 (1970) 13388
- ⁸ U. S. 3966794 (1972), Grace, Erf.: D. W. Larsen; C. A. 85 (1976) 124946

- ⁹ W. Noll, Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim 1960; Ulimanns Encyklopädie d. Techn. Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, Bd. 15, S. 787
- ¹⁰ F. Lohse, R. Schmid, Chimia 28 (1974) 576; H. Batzer, F. Lohse, Kunststoffe 66 (1976) 637
- A. A. Berlin, Plaste Kautsch. 18 (1971) 563; Ger. Offen. 2734412 (1976), Ciba-Geigy, Erf.: A. Fritz, B. L. Dunn
- ¹² D. L. Schmidt, H. B. Smith u, W. E. Broxterman, J. Paint Technol. 46 (1974) 41, Nr. 588 U. S. 3 767 652 (1969), Dow Chemical, Erf.: M. J. Hatch, D. L. Schmidt, H. B. Smith U. S. 3749 738 (1969), Dow Chemical, Erf.: M. J. Hatch, D. L. Schmidt, H. B. Smith
- 13 Fr. 1461442 (1964), Grace, Erf.: B. Grushkin; C. A. 67 (1967) 12243
- ¹⁴ S. F. Reed, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 15 (1974) 46; D. M. French, Rubber Chem. Technol. 42 (1969) 71; R. J. Ambrose, W. L. Hergenrother, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 15 (1974) 185; C. Pinazzl, G. Legeay u. J.-C. Brosse, Makromol. Chem. 176 (1975) 1307, 2509; J. Brossas, G. Cloud, Makromol. Chem. 176 (1975) 1307, 2509; J. Brossas, G. Cloud, Lem. 178 (1974) 3067; M. Morton, L. J. Fetters, J. Inomata, D. C. Rubio u. R. N. Young, Rubber Chem. Technol 49 (1976) 303; K. Ono, R. Nishimura, Int. Polym. Sci. Technol. 2 (1975) 11, T 33; A. S. Lykin, E. W. Salfanowa u. L. M. Tunkel, Kauch. Rezzina 8 (1976) 10; R. F. Hoffmann, R. H. Gobran, Rubber Chem. Technol. 6 (1973) 139; A. R. Sisbert, J. Elastomers Plast. 8 (1976) 177; J. F. Coleman, J. Elastomers Plast. 8 (1976) 185; T. P. Dolezal, H. A. Pitsterer, J. M. Whate, Rubber Age (N. Y.) 194 (1972) 37; H. Singer, Plaste Kautsch. 22 (1975) 404; L. Weber, J. Stricker, C. Roth, Plaste Kautsch. 23 (1976) 700
- ¹³ D. Dieterich, S. Petersen, Kautsch. Gummi Kunstst. 27 (1974) 467; K. C. Frisch, J. A. Dieter, Polym. Plast. Technol. Eng. 4 (1975) 1; K. Uhlig, J. Kohorst, Kunststoffe 66 (1976) 616
- ¹⁶ R. Becker, H. U. Schimpfle, Plaste Kautsch. 22 (1975) 15
- ¹⁷ S. Petersen in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme, Stuttgart 1952, Bd. VII, S. 129; W. J. Farrissey, J. Elastomers Plast. 7 (1975) 285
- D. Dieterich, W. Keberle, H. Witt, Angew. Chem. 82 (1970) 53; D. Dieterich, H. Reiff, Angew. Makromol. Chem. 26 (1972) 85
 J. Dieterich, M. Reibert, Angew. Makromol. Chem. 26 (1972) 85
- K. C. Frisch, L. P. Rumao, A. J. Mickiewicz, J. Paint Technol. 42 (1970) 461; L. H. Pebbles, Macromolecules 7 (1974) 872; Y. Chokki, Makromol. Chem. 175 (1974) 3425;
 Th. J. Dearlove, G. A. Champbell, J. Appl. Polym. Sci. 21 (1977) 1499
- Ger. Offen. 2424522 (1973), Dow, Erf.: M. W. Sorenson, R. C. Whiteside, R. A. Hickner, C. A. 82 (1975) 141725; W. D. Emmons, A. Mercurio, S. N. Lewis, Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap. 34 (1974) 731
- H. J. Fabris, Adv. Urethane Sci. Technol. 3 (1974) 108
- ²² T. L. Smith, Polym. Eng. Sci. 17 (1977) 135
- R. Bonart, Angew. Makromol. Chem. 58/59 (1977) 259; H. Hespe, B. Meisert, U. Bisele,
 L. Morbitzer, W. Goyert, Kolloid Z. Z. Polym. 250 (1972) 797
- C. S. Schollenberger, K. Dinbergs, J. Elastomers Plast. 7 (1975) 65
- S.H. Metzgerjr., D.J. Prepelka, J. Elastomers Plast. 8 (1976) 141; H. Wirtz, Kunststoffe 60 (1970) 3; H. Wirtz, K. Schulte, Kunststoffe 63 (1973) 726

- ²⁶ Y. S. Lipatov, Y. Y. Kerchas, V. G. Sinjawskij, N. A. Lipatnikow, Rubber Chem. Technol. 41 (1968) 537
- ²⁷ Ger. 1222669 (1961), Union Carbide, Erf.: P. Stamberger, C. A. 59 (1963) 4132; Ger. 1152536 (1962), Bayer AG, Erf.: W. v. Bonin, H. Picabota, C. A. 59 (1963) 11735; U.S. 338335 (1961), Union Carbide, Erf.: P. Stamberger; U.S. 3304273 (1963), Union Carbide, Erf.: P. Stamberger, C. A. 66 (1967) 105 468; Ger. 1152537 (1962), Bayer AG, Erf.: W. v. Bonin, E. Miller, O. Bayer, C. A. 59 (1963) 11735; Ger. Offen. 2130028 (1971) Bayer AG, Erf.: W. v. Bonin, E. König, C. A. 78 (1973) 72843
- ²⁸ Ger. Offen. 2324134 (1973), Bayer AG, Brf.: K. Wagner, C. A. 82 (1975) 73885; Ger. Offen. 2512385 (1975), Bayer AG, Brf.: K. Wagner, J. Ick, G. Ballé, C. A. 85 (1976) 178515; Ger. Offen. 2514633 (1975), Bayer AG, Brf.: K. Wagner, C. A. 85 (1976) 193658
- ²⁹ Ger. Offen. 1260442 (1963), Bayer AG, Brf.: E. Müller; Ger. Offen. 1168075 (1963), Bayer AG, Brf.: E. Müller, D. Dieterich, C. A. 61 (1964) 788 A; Ger. Offen. 1769869 (1968), Bayer AG, Brf.: E. Müller, W. v. Bonin; Ger. Offen. 2423984 (1974), Bayer AG, Brf.: A. C. Gonzales-Doerner, M. Dahm, C. A. 84 (1976) 60871; Ger. Offen. 2513815 (1975), Bayer AG, Brf.: M. Dieterich, K. König
- ³⁰ F. E. Critchfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, Rubber Chem. Technol. 45 (1972) 1467
- ³¹ H. Mahn, Polym. Age 5 (1974) 195; A. A. R. Sayigh, Adv. Urethane Sci. Technol. 3 (1974) 141; H. B. Reymore jr., P. S. Carleton, R. A. Kolakowski, A. A. R. Sayigh, J. Cell. Plast. 11 (1973) 232; D. Joel, G. Behrendt, Plaste Kautsch. 23 (1975) 162
- ³² W. Brushwell, Farbe Lack 81 (1975) 33; H. Koch, Text. Prax. Int. 32 (1977) 311, 323; H. Träubel, J. Coated Fabr. 5 (1975) 114; W. Kubitza, Plastverarbeiter 26 (1975) 76; W. Kubitza, Farbe Lack 82 (1976) 134; H. Kittel, Adhāsion 83 (1977) 162
- ³³ Ger. Öffen. 1997678 (1953) Dupont, Erf.: J. E. Mallonee, C. Å. 52 (1958) 192244; Ger. 1495745 (1963), Bayer AG, Brf.: D. Dieterich, O. Bayer; Ger. Offen. 1964215 (1968), American Cyanamid, Erf.: D. T. Hermann, K. H. Remley, C. Å. 73 (1970) 67594; Ger. Offen. 2141807 (1970), 3 M. Erf.: D. Bartizal, C. Å. 77 (1972) 6940; Ger. 1282926 (1966), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, H. Witt, C. Å. 70 (1969) 29769
- ³⁴ Ger. Offen. 1770068 (1968), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich; Ger. Offen. 1913 271 (1969), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, C. A. 74 (1971) 14288; Ger. Offen. 2543 091 (1975), Bayer AG, Erf.: W. Wengel, D. Dieterich, C. A. 87 (1977) 6855
- 35 Ger. Offen. 2045852 (1969), ICI, Erf.: O. Bengtson
- ³⁶ Ger. Offen. 2651059 (1976), Bayer AG, Erf.: F. Straube, G. Lehnert
- ³⁷ Ger. Offen. 1097678 (1953), Dupont, Erf.: J. E. Mallonee; U. S. 3178310 (1962), Dupont Erf.: R. L. Bereer, M. A. Youker
- Ger. 1282962 (1966), Bayer AG, Erf.: H. Witt, D. Dieterich; Brit. 1158088 (1967).
 Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, H. Witt, C. A. 71 (1969) 71450; Ger. 2311 635 (1973).
 Erf.: H. Schnöring, B. Klinksiek, C. A. 82 (1975) 4963
- ³⁹ Ger. Offen. 2311712 (1973), Bayer AG, Erf.: H. Schnöring, M. Dahm, G. Pampus, C. A. 75 (1971) 2789
- ⁴⁰ Ger. Offen. 1694081 (1966), Bayer AG, Erf.: H. Träubel, W. Klebert
- ⁴¹ U. S. 2726219 (1951), Dupont, Erf.: F. B. Hill; Ger. Offen. 2319706 (1972), Grsce, Erf.: L. L. Wood, K. C. Frisch, C. A. 80 (1974) 121707; Ger. Offen. 2328610 (1972).

Grace, Erf.: L. L. Wood, K. C. Frisch, C. A. 81 (1974) 110545; Ger. Offen. 2356920 (1973), Grace, Erf.: J. L. Guthrie, C. A. 82 (1975) 5023

⁴² D. Klempner, K. C. Frisch, Adv. Urethane Sci. Technol. 3 (1974) 14

⁴³ Brit. 1186771 (1967), Bayer AG, Erf.: P. J. Hancox, W. Abbotson, J. M. Macnair, F. J. Wallace; Ger. Offen. 2227147 (1972), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, C. A. 81 (1974) 106672; Ger. 2310559 (1973), Bayer AG, Erf.: P. Markusch, D. Dieterich, C. A. 82 (1975) 47218; Ger. Offen. 2325090 (1973), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, P. Markusch, C. A. 82 (1975) 73988; Ger. Offen. 2359607 (1973), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, P. Markusch, W. Dietrich, C. A. 83 (1975) 116022; Ger. Offen. 2512170 (1975), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, M. Dietrich, P. Markusch, C. A. 86 (1977) 6139